

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-254957

(43) 公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 0 4 B 38/06 J  
C 0 1 B 31/02 1 0 1 A  
C 0 4 B 35/52 E

審査請求 未請求 請求項の数 3(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-74071	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成3年(1991)3月13日	(71)出願人	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町23番23号
(72)発明者	村上 繁 長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工 株式会社大町工場内	(72)発明者	笹林 敬吾 長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工 株式会社大町工場内
(74)代理人	弁理士 寺田 實		

(54)【発明の名称】 多孔質炭素板の製造法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池用ガス拡散電極等に使用される多孔質炭素板の製造手段を提供する。

【構成】 固相炭化可能な有機高分子纖維に捲縮処理を施し、該纖維を主体に抄紙法にてシートを作製し、このシートを積層加熱成形、熱硬化性樹脂含浸することにより、板厚さ方向の熱伝導率、電気伝導率の改善された多孔質炭素板を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 捲縮処理を施した固相炭化可能な有機高分子繊維を抄紙後、該抄紙シートに熱硬化性樹脂を含浸し、焼成炭素化することを特徴とする多孔質炭素板の製造法。

【請求項 2】 多孔質炭素板全体は均質構造を有し、且\*

空気透過量	1000 ml·mm/Hr·cm <sup>2</sup> ·mmAq以上
厚さ方向熱伝導率	2.0 kcal/m·Hr·°C以上
圧縮強度	100 kg/cm <sup>2</sup> 以上

の特性を持つ燃料電池用多孔質炭素板の製造法。

10 ある。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池用ガス拡散電極等に使用される多孔質炭素板の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池用多孔質炭素板は、炭素繊維シートあるいは、その前駆体シート等に熱硬化性樹脂を含浸し、硬化、焼成することにより製造されることが多い。

【0003】 しかし、燃料電池自体の高性能化、低コスト化の目標達成の為に、多孔質炭素電極の物性改善、品質のバラツキの低減化、製法の見直し等に対する要求が高まり、種々の改良提案がなされている。

【0004】 例えば、抄紙工程で様々な工夫を加え、面内が均一で嵩高い多孔質炭素板を得る方法(特開昭62-12681、同60-122711)、熱伝導率を向上させる為に炭素粉を用いる製造法(特開昭60-42213、同61-236664)等が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 燃料電池用多孔質炭素板は、面に垂直な方向のガス透過性が高いことのみならず、同じく面に垂直な方向の電気伝導性、熱伝導性に優れていることが必要とされる。

【0006】 一般的な製法、即ち抄紙後のシートを熱硬化性樹脂に含浸乾燥したシート(プリプレグ)を積層圧着する製法においては、樹脂含浸、積層圧着工程で様々な工夫がなされている。

【0007】 嵩高い製品を得るには、積層圧着時に高密度をもたらすような大きな成形圧力をかけることが出来ず、また、嵩高にする為に樹脂含浸量を少なくするとシート間の接着性が悪くなる。

【0008】 一方、樹脂含浸量を多くし、嵩高い積層体を作製すると、シート間の接着性は良くなるが、シート層間に含浸樹脂による膜が形成され易くなり、ガス透過性を低下させる。

【0009】 上記各種問題を回避する為、スペーサーを用いた成型(厚さ制御)、含浸液への炭素粉の添加混合(熱伝導率向上)等の工夫がなされてきた。

【0010】 本発明の目的は、生産性及び前記各物性を大幅に改善した多孔質炭素板の製造法を提供することに

\*つ、多孔質炭素を構成している炭素繊維の、板厚さ方向／板面内方向配向成分比が45/55から20/80である請求項1の方法により作製される多孔質炭素板の製造法。

【請求項3】 請求項1の方法により作製され、請求項2の構造を持つ多孔質炭素板において

空気透過量	1000 ml·mm/Hr·cm <sup>2</sup> ·mmAq以上
厚さ方向熱伝導率	2.0 kcal/m·Hr·°C以上
圧縮強度	100 kg/cm <sup>2</sup> 以上

10 ある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者は前記状況に鑑み、銳意研究努力した結果、下記製法により、前記課題を解決出来ることを見出した。

【0012】 即ち、固相炭化を辿る捲縮処理を施した有機高分子繊維を抄紙し、該抄紙シートに熱硬化性樹脂を含浸し、焼成炭素化する製法である。

【0013】 固相炭化を辿る捲縮処理を施した有機高分子繊維としては、レーヨン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ピッチ繊維、フェノール繊維等が挙げられる。これらの中ではレーヨン繊維、ポリアクリロニトリル繊維の使用が抄紙上好ましい。

【0014】 さらにコスト面、作業面を考えた場合、不融化解処理のいらないレーヨン繊維の単独あるいは一般レーヨン繊維の混合使用がより好ましい。捲縮レーヨン繊維の太さとしては2~10デニール、繊維長としては3~20mmの物が用いられるが、原料分散や抄紙作業性を考慮して好ましくは2~8デニール、3~8mmカット品を用いるのが良い。

【0015】 捲縮は熱処理により行なわれるが、捲縮繊維を用いることにより、繊維間の絡みを増し、しかも空隙の多い嵩高いシートが形成される。

【0016】 捲縮レーヨン繊維としては一般の物が使用出来る(例:ダイワボウレーヨン:コロナSB, KD)。一般レーヨン繊維は捲縮前のレーヨン繊維が上記と同様に使用されるが、その配合比率は、孔径や気孔率等の要求物性により決められる。

【0017】 これら捲縮繊維を主体として抄紙したシートは樹脂含浸後、そのまま、あるいは必要に応じて積層した状態で荷重下で樹脂の硬化が行なわれる。

【0018】 前述したように、一度プリプレグ化した後、積層成形するとシート間に樹脂膜が形成され易いので、積層状態にした後、樹脂含浸を行ない、その後荷重下で加熱して樹脂硬化を行うのが望ましい。

【0019】 樹脂膜が形成され易い理由は、プリプレグ積層加圧により、含浸樹脂がプリプレグ表面に押し出され、プリプレグ界面に集積して膜状物を形成する為と思われる。

【0020】 また、プリプレグ化した後、積層成形する方法にくらべ、シートを積層状態にした後、樹脂含浸す

る方法は、積層シート間の接着性も良好であった。

【0021】固相炭化を辿る捲縮処理を施した纖維は、荷重下で加熱、成形、樹脂硬化を行う際に、次の如き利点を有している。

【0022】その利点とは、構成纖維に捲縮処理を施してある為、多少の荷重下ではシート組織が潰れにくく、また固相炭化を辿る性質を有している為、多少の加熱下でもシートが潰れにくい。この性質は嵩高で、しかもシート間の接着性が良い成形体を得るのに適している。

【0023】一方、捲縮処理を施した纖維は、シート面に垂直方向の配向成分を有している為、多孔質炭素板の面に垂直な方向の熱伝導率改善及び圧縮強度改善等にも寄与している。アクリル纖維等の熱可塑的性質を有する纖維を用いると、上記とは逆の現象が発生し易くなる。

【0024】多孔質炭素板の断面組織を観察した時、組織を構成している個々の炭素纖維の向きが、45度以上の場合を板厚さ方向成分、45度以内の場合を板面内方向配向成分とすると、本発明品の場合、製造条件によつて差はあるが、板厚さ方向／板面内方向配向成分比は、ほぼ20／80～45／55の範囲に分布することが認められた。

【0025】このような纖維配向の厚さ方向成分が増加することが、本発明品の厚さ方向特性改善に寄与しているものと認められる。

【0026】以下、本発明品の製造法の詳細について述べる。

【0027】原料シートは、捲縮レーヨン纖維20～95重量部（好ましくは60～80重量部）、捲縮されていない一般的のレーヨン纖維0～70重量部、木材パルプ3～25重量部および抄紙用バインダー2～15重量部を混合抄紙して得られる。

【0028】更に詳しくは、纖維の太さとしては2～10デニール、纖維長として3～20mmが用いられるが、原料分散や抄紙作業性を考慮して、好ましくは2～8デニール、纖維長として3～8mmの物を、シート要求物性に応じて適宜混合あるいは単独で使用することが出来る。

【0029】ここで用いられるレーヨン纖維は自己接着性に劣る為、単独での抄紙が難しく、バインダーとして木材パルプや抄紙用バインダーが配合される。木材パルプはレーヨン纖維のつなぎとして使用されるが、嵩高いシートを得るという観点からフィブリル化の少ない低叩解の物が好ましく、カナディアンフリーネスで500～700ml程度の物が使用される。

【0030】抄紙用バインダーとしては纖維状の物が好ましく、主としてPVAバインダー纖維が用いられる。他の物としては熱融着纖維やエマルジョンラテックス等の使用も可能である。

【0031】各纖維の配合比率は、目的とするシートの孔径や気孔率によって適宜配合されるが、レーヨン纖維

配合率が75重量部より少なくなると嵩高いシートが出来にくく、纖維間の空隙が少なくなつて気孔率等の調節が難しく、また90重量部を超えると湿紙時のシート強度が弱く抄紙しづらい点が挙げられる。

【0032】抄紙方法としては長網、短網、円網等いずれかの抄紙機でも可能であるが、均一でしかも縦横比の少ない、Z方向のシートフォーメーションの良いシートを得る上で濃度の非常に低いスラリーの抄造が可能な傾斜ワイヤーマシン等での抄造が好ましい。

【0033】また、より均一なシートを得る為に、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイドといった纖維分散剤の使用も好ましい。

【0034】シートの乾燥には、ヤンキードライヤー、多筒式あるいはこれらの組み合せといった通常の方法が用いられる。

【0035】こうして得られたシートは、次にフェノール樹脂、フラン樹脂等の炭化率の高い熱硬化性樹脂に含浸される。

【0036】樹脂の含浸量はシート間の接着性、多孔質炭素板としての各種物性を考慮すると30～60重量%程度（原シートに対する樹脂固型分）が望ましい。30重量%以下の場合はシート間の接着性、多孔質炭素板の機械的強度、熱伝導率等が低下する。60重量%以上になると多孔質炭素板のガス透過性が低下する。

【0037】所望の厚さとする為に、シートを積層して、積層状態のままで樹脂含浸、加熱成形、樹脂硬化の一連の工程を経過させることが、シート間の接着性および樹脂含浸の均一化に適している。詳細理由は明らかではないが、シートを樹脂含浸後、積層すると接着性等に問題を生ずる。

【0038】加熱成形、樹脂硬化の温度は、通常のフェノール樹脂硬化温度である150℃程度とする。この時の荷重は、シート間の接着性及び製品の嵩高さを保持する為、5～100g/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。5g/cm<sup>2</sup>以下の場合には、接着性、成形体の平滑性等に不具合を生じる。また、100g/cm<sup>2</sup>以上の場合には、見掛け比重が大きくなり、燃料電池用多孔質炭素板として不適合である。

【0039】加熱硬化後の生成形板は常法により、黒鉛板等で挟持し、非酸化性雰囲気で焼成される。

【0040】

【作用】捲縮纖維の持つ絡み合い特性により、抄紙工程で嵩高い組織を持ったシートを作り易く、気孔形成が容易となる。また、捲縮纖維自体が三次元的な屈曲構造を持つ為、一次元的に単純に伸びた纖維を用いて抄紙した場合とくらべ、シート内纖維の配向においてシート厚さ方向への配向成分が増加する。その結果、シート積層品を焼成炭化した場合、同じ化学成分の纖維を原料とした物であっても捲縮処理纖維を用いた製品は、そうでない物に比し、製品厚さ方向の特性が改善される。

## 【0041】

【実施例】以下、実施例をあげて、本発明を具体的に説明する。

【0042】原料シートA、B 2種類を下記条件で作製し、次いで、表1、表2に示す条件で、6ケースについてテストを実施した。

【0043】(原料シートA作製条件) 繊維長8mmカット、太さ8デニールの捲縮レーヨン繊維82重量%とカナディアンフリーネス650mlに叩解した木材パルプ

(N B K P) 15重量%ならびに纖維状バインダーとしてPVA繊維(クラレ社製、V P B 1 0 5, 1デニール×4mm)を、3重量%の割合で混合分散した。次いで、湿潤紙力剤としてエポキシ系樹脂(商品名:エピノックスピ-201、ディックハーキュレス社製)を対纖維0.4%(固型分)の割合で添加し、2.5%のスラリーを得た。この原料を更に稀釀し抄紙濃度0.05%にて短網型傾斜ワイヤーマシンを用いて抄紙速度30m/minで抄紙した。得られたシートは米坪量100.0g/m<sup>2</sup>、厚さ0.51mmで地合い良い、均一で嵩高なシートが得られた。

【0044】(原料シートB作製条件) 繊維長5mmカット、太さ5デニールのレーヨン繊維20重量%、纖維長8mmカット、太さ8デニールの捲縮レーヨン繊維60重量%、カナディアンフリーネス650mlに叩解した木材パルプ(N B K P:クロフトン)15重量%、PVA繊維(クラレ社製、V P B 1 0 5, 1デニール×4mm)を5重量%の割合で混合分散し、原料シートAと同様な方

10

20

法で抄紙した。得られたシートは米坪量108.0g/m<sup>2</sup>、厚さ0.55mmの嵩高で均一なシートが得られた。

【0045】このようにして得られた原料シートA、Bを比較用原料シートC(捲縮レーヨン繊維82重量%を、通常のレーヨン繊維(纖維長5mmカット、太さ5デニール)に置き換え、他の配合は原料シートAと同じ)と一緒に、表1に示した条件でテストした。得られた多孔質炭素板の特性値を表2に示した。

【0046】表2より明らかなように捲縮纖維を原料とした多孔質炭素板は、圧縮強度、熱伝導率、ガス透過量等に優れていることが明らかである。

## 【0047】

## 【表1】

テスト条件

(テスト方法) 繊維→抄紙→300mm角・10枚積層→フェノール樹脂液浸漬→10枚をステンレス板に挟持→荷重下150℃~1時間加熱、樹脂硬化成形→黒鉛板に挟持し、1000℃/10時間処理(N<sub>2</sub>ガス雰囲気)→室温・冷却→黒鉛板に挟持し、3000℃/10時間処理(アチソンタイプ黒鉛化炉)

\*) フェノール樹脂: 昭和高分子株式会社製、B R L - 1 2 0 Z

\*\*) フェノール樹脂液: エタノールで希釀、濃度; 40%, 60%の2水準

## 【0048】

## 【表2】

## テスト結果

テスト No.	紙の 種類	脂 濃度 (%)	脂 固型分 (%)	含 浸量 (%)	荷 重 (g/cm <sup>2</sup> )	燃 脂 硬 化 度 (%)	寸法収縮		厚 さ (mm)	ガス透過量 $\left( \frac{\text{ml} \cdot \text{mm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mm} A_q} \right)$	熱伝導率 $\left( \frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}} \right)$	圧縮強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	ボア一径 (μm)
							寸 法 收 縮	厚 さ さ					
1	A	40	41	10	18	3.5	1610	2.0	8.8	55			
2	A	40	42	30	17	3.6	1580	2.2	10.5	48			
3	A	60	55	50	17	3.8	1470	2.4	11.4	43			
4	B	40	48	10	19	4.0	1730	2.1	9.5	51			
5	B	60	59	50	17	4.2	1540	2.3	11.0	46			
6	B	60	56	100	17	4.3	1380	2.3	12.1	44			
比較1	C	40	47	50	20	3.2	870	1.1	4.5	38			
比較2	C	60	57	50	19	3.4	660	1.3	6.2	41			

注1) 寸法収縮：燃脂硬化成形板→3000°C処理品の収縮率

注2) 热伝導率：レーザーフラッシュ法、205°C

注3) ボア一径：水銀圧入法、平均気孔径

注4) 燃脂液濃度：エタノール浴媒中の燃脂液重量比

【0049】

【発明の効果】本発明により、既に工業生産されている原料を用い、燃料電池用多孔質炭素板として要求される\*

\*特性を具備した製品を安定して生産することが可能となり、燃酸型燃料電池の市場導入に際して、コスト、品質両面で貢献するところ大である。

フロントページの続き

(72)発明者 深井 孝行

長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工  
株式会社大町工場内

(72)発明者 森尾 定和

埼玉県熊谷市大字万吉字夏目3478番地 リ  
ンテック株式会社熊谷工場内

(72)発明者 大西 徹

埼玉県熊谷市大字万吉字夏目3478番地 リ  
ンテック株式会社熊谷工場内